

· 研究论文 ·

## 直链淀粉衍生物对聚甲基丙烯酸甲酯热性能的影响研究

赵 崑<sup>†</sup> 代 泉<sup>†</sup> 张 丽 丽<sup>1\*</sup> 沈 军<sup>1,2\*</sup>

(<sup>1</sup>哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院 哈尔滨 150001)

(<sup>2</sup>北京科技大学土木与资源工程学院 北京 100083)

**摘 要** 为探索自由基聚合所得聚合物结构与热性能的可控方法,采用氨基甲酸酯化法合成4种具有规则螺旋结构的直链淀粉衍生物,即直链淀粉-三(4-氯苯基氨基甲酸酯)、直链淀粉-三(苯基氨基甲酸酯)、直链淀粉-三(4-甲基苯基氨基甲酸酯)和直链淀粉-三(*S*-(-)- $\alpha$ -甲基苄基氨基甲酸酯)衍生物,并将其作为手性添加剂诱导甲基丙烯酸甲酯(MMA)的自由基聚合,进一步探究直链淀粉衍生物对所得聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)热性能的影响.通过核磁共振氢谱和圆二色光谱等确认直链淀粉衍生物的结构规整,取代完全,并具有规则的手性螺旋结构.采用凝胶色谱法、动态光散射、X射线衍射和热失重分析等对所得PMMA的分子量及其分布、分子链聚集行为和热性能进行了详细表征.结果表明,由直链淀粉衍生物诱导所得PMMA的热稳定性能获得明显改善,其中以对位甲基取代直链淀粉衍生物的诱导效果最好,可使PMMA的玻璃化转变温度和起始分解温度分别提高26和71 °C,为甲基丙烯酸酯类单体的可控聚合方法提供了新思路.

**关键词** 直链淀粉衍生物, 聚甲基丙烯酸甲酯, 热稳定性, 自由基聚合

**引用:** 赵崑, 代泉, 张丽丽, 沈军. 直链淀粉衍生物对聚甲基丙烯酸甲酯热性能的影响研究. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24018

**Citation:** Zhao, W.; Dai, X.; Zhang, L. L.; Shen, J. Effect of amylose derivatives on thermal properties of polymethyl methacrylate. *Acta Polymerica Sinica*, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24018

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)是一种高透明无定型的高分子材料,因其具有优异的光学性能、力学性能和化学稳定性等特点已获得广泛应用<sup>[1]</sup>.然而PMMA的热稳定性能较差,极大限制了该类聚合物的应用.探索如何提高甲基丙烯酸酯类聚合物的热稳定性已成为近年来该领域的研究热点.研究人员通过探索聚合物结构与性能之间的关系,发现聚合物的链段刚性是影响其玻璃化转变温度、链段运动、蠕变行为等性质的重要因素,可通过增加分子间作用力或增加主链刚性有效限制大分子链的运动,从而提高聚合物的热

稳定性<sup>[2,3]</sup>.除此之外,聚合物的宏观性能与其合成方法密切相关.自由基聚合作为高分子化学领域中应用最广泛的聚合方法,在普适性、高产率以及操作简便等方面具有显著的优势,已成为聚合物合成的重要手段.但由于自由基聚合过程中活性单体和自由基在反应介质中进行随机分布和扩散,致使活性链通常无法实现定向增长.这一特点导致该体系所合成的聚合物通常具有较差的结构规整性和热稳定性等弊端<sup>[4-7]</sup>.因此,如何实现自由基聚合过程的有效调控,以获得热稳定性能优异的聚合物仍是当前亟待解决的问题.已

2024-01-17收稿, 2024-02-23录用,

网络出版;国家自然科学基金(基金号 51673052, 21474024, 51073046)、

黑龙江省自然科学基金重点项目(基金号 ZD2021B001)和黑龙江省自然科学基金联合引导项目(基金号 LH2023E063)资助.

<sup>†</sup> 共同第一作者.

\* 通信联系人, E-mail: zhanglili1984@hrbeu.edu.cn; shenjun@hrbeu.edu.cn

本文附有电子支持材料,与正文一并刊登在本刊网站 <http://www.gfzxb.org>

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24018

有研究发现,在自由基反应体系中可通过加入路易斯酸等小分子基于配位作用与单体形成络合物;或者利用金属有机骨架材料(MOF)等多孔材料来实现对乙烯基酯类聚合物自由基聚合行为的控制<sup>[8,9]</sup>.这些研究表明,在体系中添加能与单体形成强烈相互作用或可提供受限空间的物质,可能是调控自由基聚合过程的一种有效手段.

作为一种绿色天然手性聚合物,直链淀粉不仅具有高度规整的螺旋结构,其糖单元还具有丰富的羟基,易于通过各类功能化方法获得结构规整且性能优异的直链淀粉衍生物<sup>[10-12]</sup>.苯基氨基甲酸酯类衍生物就是其中的典型代表.这类多糖衍生物除了仍能保持直链淀粉主链结构的高度规整性,其分子结构与性能可依赖于所引入侧基的不同而表现出各自的特异性,极大丰富了天然聚合物及其衍生物的种类与应用,且取代基的性质和引入位置对衍生物的性能具有较大影响<sup>[13-15]</sup>.直至目前,已开发出结构可控的多糖类衍生化方法以及具有各类不同结构的多糖类衍生物,并在手性识别与分离、手性传感、信息存储和不对称合成等领域展现出巨大的应用潜能<sup>[16,17]</sup>.

相较于纤维素衍生物,直链淀粉衍生物具有更弱的主链刚性和更好的柔韧性,更易于调节分子链和侧基的堆叠排列,与单体或活性链接触的机会更大,能够更大程度地发挥其作为手性螺旋聚合物的诱导作用.基于以上现状,我们期望利用直链淀粉衍生物的规则螺旋结构诱导甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体的自由基聚合行为,从而实现对自由基聚合所得PMMA聚合物结构与热性能的调控.通过氨基甲酸酯化法合成4种具有不同侧基的直链淀粉衍生物,即直链淀粉-三(4-氯苯基氨基甲酸酯)(ACPC)、直链淀粉-三(苯基氨基甲酸酯)(ATPC)、直链淀粉-三(4-甲基苯基氨基甲酸酯)(AMPC)和直链淀粉-三(*S*-(-)- $\alpha$ -甲基苯基氨基甲酸酯)(ASMBC),并将其作为手性添加剂诱导MMA进行自由基聚合.运用核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和圆二色光谱(CD)等手段对所得直链淀粉衍生物和PMMA聚合物的结构进行表征,并结合凝胶渗透色谱(GPC)、示差扫描量热(DSC)、热重分析(TGA)、动态光散射(DLS)和X射线衍射(XRD)等测试结果对所得PMMA聚合物的分子量及分布、分子链聚集行为和热性能进行深入分析,进

一步探究直链淀粉衍生物对所得PMMA热性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 主要材料与仪器

直链淀粉, DP=300, Daicel公司; *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、氯化锂(LiCl)、吡啶、甲苯,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司; 4-氯苯基异氰酸酯、苯基异氰酸酯、4-甲基苯基异氰酸酯、*S*-(-)- $\alpha$ -甲基苯基异氰酸酯, 甲醇, 分析纯, 上海安耐吉医药化学有限公司; 甲基丙烯酸甲酯(MMA)和正辛烷, 上海罗恩试剂有限公司; 偶氮二异丁腈(AIBN), 天津市光复科技发展有限公司. 所有反应试剂使用前均经过减压蒸馏处理.

核磁共振波谱仪(美国Bruker公司Bruker500 Spectrometer), 氘代试剂为pyridine-d<sub>5</sub>, 测试温度为80 °C; 傅里叶变换红外光谱仪(美国Perkin-Elmer公司Spectrum 100), 以溴化钾为背景, 采用压片法进行测试.

圆二色光谱仪(日本JASCO公司JASCO J-815), 光程为1 mm, 样品浓度为1.0×10<sup>-3</sup> mol/L; 凝胶渗透色谱仪(日本Shimadzu公司GPC-20A), 以四氢呋喃(THF)为溶剂, 样品浓度为1.5 mg/mL, 流速为1.0 mL/min进行测试.

示差扫描量热仪(美国TA公司Q200), 升温速率为10 °C/min, 温度区间为20~250 °C; 热重分析仪(美国TA公司Q50), 升温速率为10 °C/min, 温度区间为50~600 °C; 粒度分析仪(英国Malvern公司ZetasizerNano ZS90), 以THF为溶剂, 样品浓度为1 mg/mL; X射线衍射仪(日本Rigaku公司TTRIII), 扫描速度为2 (°)/min, 扫描范围为5°~60°.

### 1.2 直链淀粉衍生物的合成

通过氨基甲酸酯化法合成4种具有不同侧基的直链淀粉衍生物ACPC、ATPC、AMPC、ASMBC. 以直链淀粉衍生物ACPC为例, 取适量直链淀粉于120 °C真空干燥4 h, 降温至105 °C在无水DMAc中搅拌回流12 h, 冷却至室温后加入少量氯化锂, 待体系澄清透明后升温至80 °C, 加入适量无水吡啶, 4 h后加入过量4-氯苯基异氰酸酯, 反应16 h后停止, 冷却至室温, 加入甲醇沉降离心并洗涤, 60 °C真空干燥至恒重, 得

到白色粉末，即为直链淀粉-三(4-氯苯基氨基甲酸酯) (ACPC)，产率为92%。其他3种衍生物合

成方法与此类似，产率均达90%以上，合成路线如图1(a)所示。

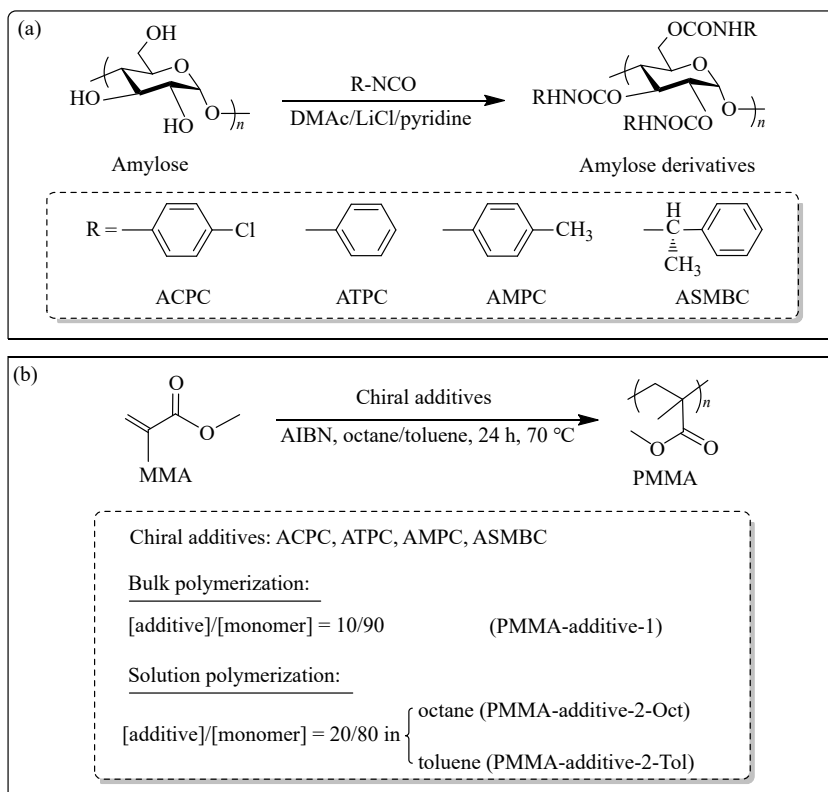


Fig. 1 (a) Scheme of synthesis of amylose derivatives; (b) Free radical polymerization of MMA induced by amylose derivatives.

### 1.3 直链淀粉衍生物诱导的MMA自由基聚合

分别以所合成的4种直链淀粉衍生物作为手性添加剂，诱导MMA进行自由基聚合，聚合路线如图1(b)所示。以AIBN为引发剂，分别通过本体聚合和溶液聚合(以正辛烷或甲苯作为聚合溶剂)共计3组不同的反应体系，通过自由基聚合反应得到目标产物PMMA聚合物。

具体实验步骤以正辛烷为反应溶剂，手性添加剂AMPC投料比20 mol%为例进行说明。将直链淀粉衍生物AMPC (0.66 g, 1.18 mmol)在70 °C下真空干燥4 h，另将MMA单体(0.5 mL, 4.71 mmol)与AIBN (15.47 mg, 0.09 mmol)充分溶解于正辛烷中，在N<sub>2</sub>保护下均匀滴加于直链淀粉衍生物中，反应过程中直链淀粉衍生物始终为固态并完全浸润于溶剂中，反应24 h后将体系冷却至室温。将所得固态混合物全部溶解于足量甲苯中，抽滤、旋蒸，60 °C下真空干燥，得到0.2 g PMMA样品，产率为43%。其他聚合体系实验步骤与此类似，在此不做赘述，各体系下得到的PMMA样品编号如电子支持信息表S1所示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 直链淀粉衍生物和PMMA的结构表征

运用<sup>1</sup>H-NMR对所合成直链淀粉衍生物与PMMA聚合物的结构进行了定量表征。图2为直链淀粉-三(4-氯苯基氨基甲酸酯) (ACPC)的<sup>1</sup>H-NMR谱图。从图中可见，所合成ACPC的结构规整，且各基团特征峰均可得到明确归属。从

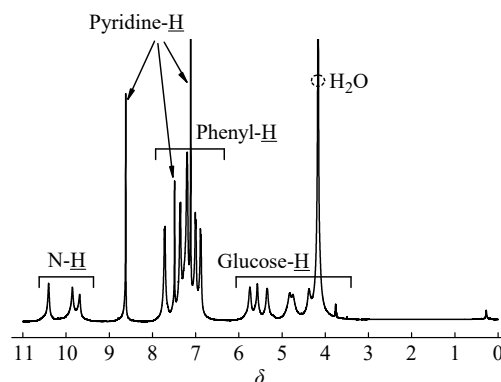


Fig. 2 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of amylose derivative ACPC in pyridine-d<sub>5</sub> at 80 °C (500 MHz).

低场到高场,各谱峰的归属如下: $\delta=10.74\sim 9.43$ 处为苯基氨基甲酸酯基团中的氨基峰, $\delta=8.07\sim 6.55$ 处为苯基上的质子峰, $\delta=6.04\sim 3.54$ 处是糖单元的质子峰.各质子峰面积比例与理论值3:12:7非常接近,取代度高达98%.其他3种衍生物(ATPC、AMPC和ASMBC)的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如电子支持信息图S1~S3所示,取代度均达到97%以上,其结构分析同ACPC,在此不再赘述.以上结果表明,所合成4种直链淀粉衍生物的结构规整,取代基本完全,均符合预期目标.

所合成PMMA的各质子共振峰的归属如下: $\delta=7.26$ 处为氘代氯仿的溶剂峰; $\delta=3.61$ 为 $-\text{OCH}_3$ , $1.68\sim 2.41$ 为 $-\text{CH}_2$ , $0.80\sim 1.30$ 为 $-\text{CH}_3$ .各质子峰面积比例与理论值3:2:3非常接近,表明PMMA聚合物符合预期目标.

应用CD光谱对所合成4种直链淀粉衍生物的二级结构进行表征,结果如图3所示.从图中可以看到,4种带有不同侧基的直链淀粉衍生物在220~275 nm处均具有相似的CD谱峰,且表现出明显的cotton效应,表明本文所合成4种直链淀粉衍生物均具有较规则的手性螺旋结构,而且苯环上所引入的取代基并未影响直链淀粉主链结构的规整性.此外,可以发现4种衍生物在240~275 nm范围内均具有氨基甲酸酯的典型特征峰,且其峰强度随着取代基电负性的不同而呈现出一定差异.其中,在该范围内的峰强度由强至弱依次为ATPC、ACPC、AMPC和ASMBC.根据CD谱图计算了直链淀粉衍生物的不对称吸收因子

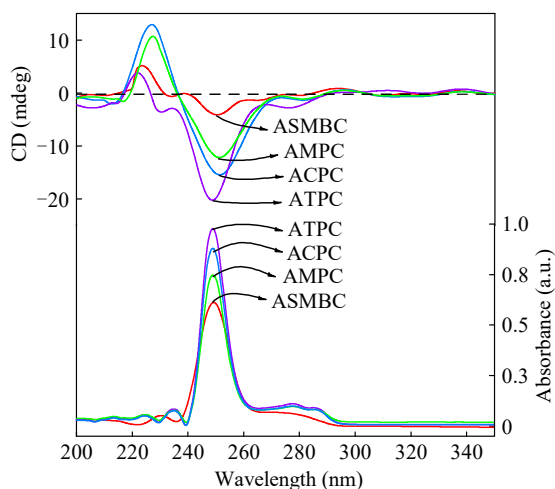


Fig. 3 CD (upper) and UV-Vis (lower) spectra of amylose derivatives in THF (cell length, 1 mm; concentration,  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L).

$g_{\text{abs}}$ ,如电子支持信息表S2所示.通过分析发现,4种衍生物的不对称吸收因子相差不大,表明其光学活性相似,手性信号主要来源于直链淀粉聚合物的螺旋主链,所引入的苯基氨基甲酸酯侧基可能围绕在直链淀粉螺旋主链的周围进行排布,且苯环上取代基的性质和空阻对衍生物的二级结构会产生微妙的影响.

## 2.2 直链淀粉衍生物对PMMA热稳定性的影响

为探究直链淀粉衍生物的诱导作用对自由基聚合所得PMMA热稳定性的影响,分别设置了本体聚合(系列1)和溶液聚合(系列2,分别以正辛烷或甲苯为溶剂)共3组体系进行MMA的自由基聚合.结果表明,由3组聚合体系所得PMMA的热性能均有不同幅度的提升.以正辛烷溶液聚合体系合成的PMMA(系列2)为例,如图4(a)和表1所示,与未添加手性诱导剂所得PMMA相比较,加入直链淀粉衍生物后所得PMMA的玻璃化转变温度( $T_g$ )均有相应提高.其中PMMA-

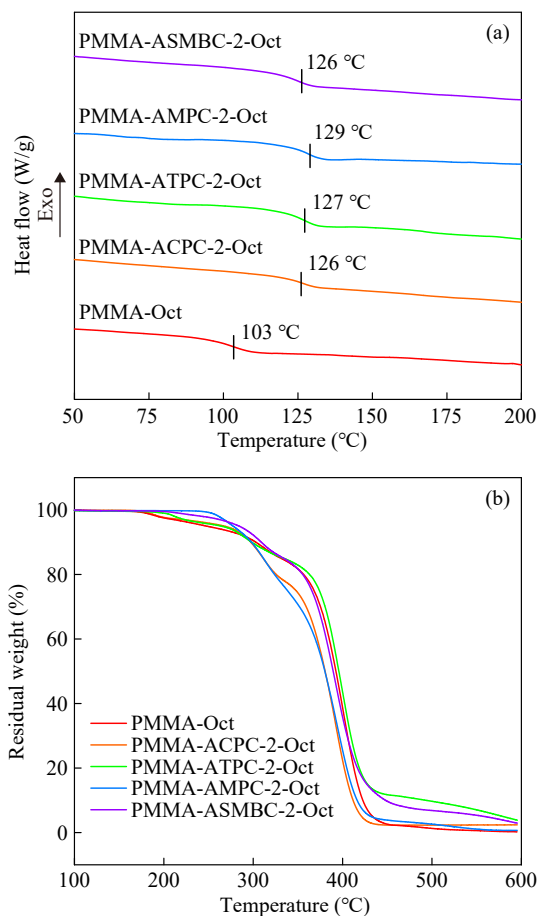


Fig. 4 DSC (a) and TGA (b) curves of PMMA induced by different systems. (The online version is colorful.)

**Table 1** Polymerization results of PMMAs induced by different amylose derivatives in octane <sup>a</sup>.

Sample	Conv. (%)	$M_n^b \times 10^{-4}$	$M_w/M_n^b$	$T_g^c$ (°C)	$T_0^d$ (°C)	$T_{5\%}^d$ (°C)	$T_{max}^d$ (°C)	$T_f^d$ (°C)
PMMA-Oct	96	2.63	1.90	103	190	246	395	436
PMMA-ACPC-2-Oct	92	4.58	2.00	126	205	263	398	440
PMMA-ATPC-2-Oct	93	8.31	1.18	127	212	266	410	452
PMMA-AMPC-2-Oct	90	9.42	1.25	129	261	297	415	450
PMMA-ASMBC-2-Oct	87	8.62	1.35	126	242	283	413	461

<sup>a</sup> Polymerization conditions: initiator is AIBN, reaction temperature is 70 °C, monomer/AIBN = 100/2 (molar ratio), reaction time is 24 h; <sup>b</sup> determined by GPC; <sup>c</sup> determined by DSC; <sup>d</sup> determined by TGA.

AMPC-2-Oct的 $T_g$ 为129 °C, 比PMMA-Oct的玻璃化转变温度提高了26 °C. 同时, 由带有不同侧基直链淀粉苯基氨基甲酸酯诱导所得的PMMA均表现出相近的 $T_g$ , 这可能意味着PMMA的玻璃化转变温度主要受直链淀粉主链螺旋结构的影响较大, 而苯环上的取代基对其没有太大影响, 即在自由基聚合过程中, MMA单体可能围绕直链淀粉的螺旋主链进行排布, 使得PMMA分子链的规整性得以提高, 从而进一步提高了聚合物的玻璃化转变温度<sup>[18-21]</sup>.

通过TGA分析对直链淀粉衍生物诱导所得PMMA的热稳定性进行评价, 所得PMMA的热分解曲线见图4(b), 相关热降解参数同时列于表1中. 从图4(b)中可见, 整体上, 由带有不同侧基直链淀粉衍生物诱导得到的PMMA呈现出非常相近的热失重趋势. 在热降解初期, 聚合物的质量损失较少, 热分解速率较为缓慢, PMMA失重约2%; 热降解中期, 聚合物的质量损失越来越多, 热分解速率加快, 这主要归因于PMMA链末端的C=C双键发生断裂; 随着温度不断升高, 降解速率达到最大, 这是由于大分子主链的开链解聚引起分子链C-C键的断裂, 这一过程符合PMMA的热降解机理<sup>[22,23]</sup>.

同时可注意到, 所得PMMA在热降解过程中每个阶段所对应的临界温度均具有较大幅度的提升. 其中, 与未经诱导得到的PMMA-Oct相比, 由对位甲基取代衍生物AMPC诱导所得PMMA的起始分解温度( $T_0$ )和热失重5%时的临界温度( $T_{5\%}$ )提升的最多, 两者分别提升了71和51 °C; 对位 $\alpha$ -甲基取代衍生物ASMBC的诱导效果居其次, 对位氯取代衍生物ACPC相对最低. 这意味着在直链淀粉衍生物的诱导作用下, PMMA分子链可能形成的螺旋结构不仅使得聚合物的二级结构更加规整, 其刚性也同时获得了相应提高, 从而有效改善了聚合物的热稳定性能.

与此同时, 苯环上的取代基对直链淀粉衍生物与MMA之间的相互作用产生了微妙的影响. 由于直链淀粉衍生物苯环上不同取代基产生的电负效应各异, 这导致了氨基甲酸酯的极性由于氨基的酸性和羰基氧电子云密度的变化而产生了显著差异. 这些因素直接影响衍生物分子内的氢键作用和侧基的空间排列, 使其形成了独特的手性空腔. 这种独特的空腔环境为容纳MMA分子及其排布提供了条件, 但空腔内极性基团的位置与极性的差异, 可能导致衍生物与MMA分子之间产生不同的相互作用. 最终, 在自由基聚合过程中, 单体以不同的构型进行链增长, 形成了不同的大分子链结构. 以上综合因素可能是对位甲基取代衍生物AMPC诱导得到PMMA玻璃化转变温度和各临界温度提高幅度最大的主要原因.

此外, 相较于未经诱导的PMMA, 经不同侧基直链淀粉衍生物诱导得到PMMA的分子量均获得显著提高. 其中, 带有供电子侧基的衍生物AMPC和ASMBC诱导得到PMMA的分子量提升幅度明显高于无取代和吸电子侧基取代衍生物(ATPC和ACPC), 且其分子量分布比未经诱导的聚合物分子量分布更窄. 这可能是由于在未经过诱导的自由基聚合过程中, 单体的空间排列和聚合反应的链增长与链终止行为具有较大的随机性, 导致所形成的聚合物分子量较小且分布较宽. 而在直链淀粉衍生物的诱导下, MMA分子可能沿着衍生物的手性螺旋空腔进行有序排列, 有利于获得更长且更规整的大分子链段, 从而实现对PMMA自由基聚合行为的调控. 值得注意的是, 不同衍生物的空腔结构对聚合后PMMA的分子量及其分布有显著影响. 从聚合结果来看, 似乎对位甲基取代的衍生物AMPC所形成的螺旋空腔更有利于单体自由基的链增长有序性, 这与前面对PMMA热稳定性能的表征结果吻合较好.

在本体聚合和甲苯溶液聚合中也体现了类似规律, 具体结果如电子支持信息图 S4 和 S5 和电子支持信息表 S3 和 S4 所示. 对比 3 组体系的聚合结果可知, 本体聚合所得 PMMA 比正辛烷、甲苯溶液聚合所得 PMMA 分子量小, 分子量分布略宽; 特别是正辛烷溶液聚合所得 PMMA 分子量最大, 且分布最窄. 4 种直链淀粉衍生物的诱导体系均显示类似规律. 所得 PMMA 分子量及其分布的差异进一步影响了其热稳定性的提升效果. 结果显示, 所得 PMMA 分子量大, 分子量分布窄的热稳定性性能更为优异, 即在同种直链淀粉衍生物诱导下, 溶液聚合所得的 PMMA 相比于本体聚合所得 PMMA 热稳定性提升效果更为显著, 其中正辛烷溶液聚合所得 PMMA 的热稳定性性能最好. 这可能是由于在非极性正辛烷的体系中, MMA 单体与溶剂分子间的相互作用力更弱, 使得单体与手性诱导剂的作用占优, 从而更大程度地发挥了后者的诱导作用, 因此低极性溶剂更有利于直链淀粉衍生物对 MMA 自由基聚合的诱导作用.

### 2.3 直链淀粉衍生物对 PMMA 聚集行为的影响

运用 DLS 对本研究聚合体系中所得 PMMA 分子链的聚集行为进行表征, 其结果如图 5 所示.

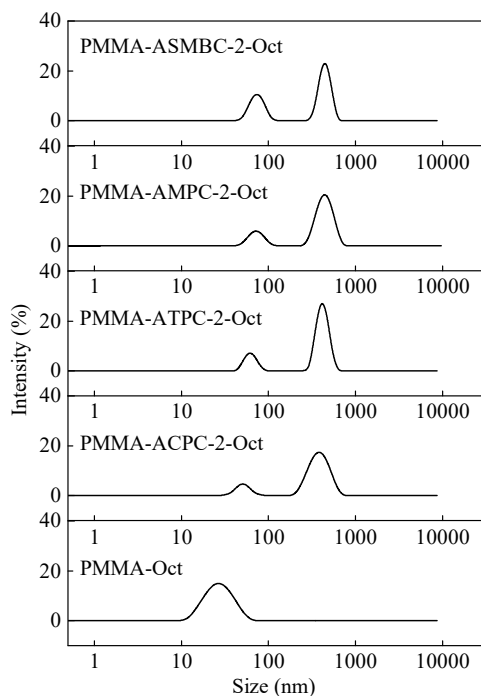


Fig. 5 Size distributions of DLS measurements of PMMAs induced by different amylose derivatives in THF (concentration,  $1 \times 10^{-2}$  mol/L).

未经诱导的 PMMA 只存在一个在 10~100 nm 范围内的单分散峰, 而经直链淀粉衍生物诱导后所得 PMMA 单分散峰的尺寸明显增大, 这表明经诱导后 PMMA 的分子链刚性得到了一定增强; 同时, 在 100~1000 nm 范围内还出现了 PMMA 的聚集体峰<sup>[24,25]</sup>. 这说明经直链淀粉衍生物的诱导使得 PMMA 分子链间的相互作用增强, 并产生了分子链聚集体. 通过对比谱图中 4 种衍生物诱导后 PMMA 单分散峰和聚集体峰的尺寸和面积, 发现以供电子基团取代直链淀粉衍生物 AMPC 和 ASMBC 诱导所得的 PMMA 聚集体尺寸更大、峰强度更高, 表明供电子效应侧基可能更有利于增加 PMMA 分子链间的相互作用, 这一结果也与具有不同侧基直链淀粉衍生物诱导所得 PMMA 热性能的影响规律一致.

利用 XRD 研究了直链淀粉衍生物对 PMMA 聚集态结构的影响, 图 6 为直链淀粉衍生物 AMPC 及其在不同实验体系下诱导所得 PMMA 的 XRD 谱图. 直链淀粉衍生物 AMPC 均为非晶态聚合物, AMPC 在衍射角为  $20^\circ$  附近的弥散峰, 可能来自衍生物中的部分短程有序或微晶化结构; 未经诱导所得 PMMA 在衍射角  $14^\circ$  附近的弥散峰代表 PMMA 分子链间的有序性<sup>[26,27]</sup>. 从图 6 中可以看出, 比较在溶液聚合体系下诱导前后所得的 PMMA, 除了在  $2\theta=14^\circ$  附近的弥散峰外, 在  $2\theta=20^\circ$  附近新增了一个弥散峰, 该峰与直链淀粉衍生物 AMPC 的弥散峰相吻合. 这一现象验证了直链淀粉衍生物 AMPC 在本文溶液体系中的诱导作用, 也正是该作用导致了 PMMA 聚合物分子链聚集态结构的局部变化.

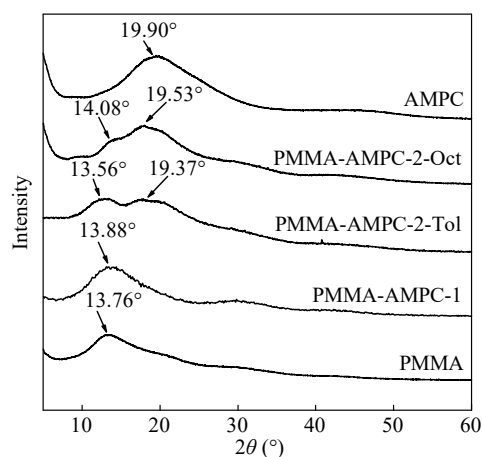


Fig. 6 XRD patterns of PMMAs induced in different systems.

而在本体聚合体系中, 由直链淀粉衍生物 AMPC 诱导所得 PMMA 在衍射角  $20^\circ$  附近未发现明显的弥散峰, 这可能是由于该体系下 MMA 分子间的相互作用较之 MMA 与手性诱导剂之间的作用更强, 导致诱导效果不明显. 其他 3 种衍生物 (ACPC、ATPC、ASMBC) 诱导所得 PMMA 的聚集态结构也显示类似规律, 如电子支持信息图 S7 所示. 综上分析表明, 在本文所研究的聚合体系中, 直链淀粉衍生物可利用其螺旋主链结构, 对 MMA 在自由基体系中的聚合行为进行诱导, 使其聚合物分子链形成更加规整有序的结构, 并通过改善其分子链的结构有序性和聚集行为, 使得聚合物的热稳定性能获得有效改善. 这一发现意味着, 选择合适的螺旋聚合物对 MMA 的自由基聚合行为进行诱导, 可以有效地调控其聚合物的结构与性能, 从而得到具有较高分子量和较好热稳定性的 PMMA 聚合物. 目前, 人们正进行更多的条件优化的研究. 本文工作的研究结果也为探索甲基丙烯酸酯类单体的可控聚合方法提供了新思路.

### 3 结论

采用氨基甲酸酯化法合成了 4 种具有不同侧

基的直链淀粉衍生物 (ACPC、ATPC、AMPC 和 ASMBC), 并将其作为手性添加剂诱导 MMA 进行自由基聚合, 初步探索了该系列手性添加剂的诱导作用对 PMMA 分子量及其分布、分子链聚集行为和热性能的影响规律. 由 GPC、DSC 和 TGA 等分析表明, 直链淀粉衍生物的诱导作用能够有效改善 PMMA 的热稳定性能, 且衍生物的侧基性质与聚合溶剂的极性等因素对 MMA 的自由基聚合行为均具有较大影响. 其中, 以对位甲基取代直链淀粉衍生物 AMPC 的诱导效果最好, 可使 PMMA 的  $T_g$ 、 $T_0$ 、 $T_{5\%}$  分别提高 26、71 和  $51^\circ\text{C}$ . 通过本体聚合和溶液聚合反应均能有效改善 PMMA 的热性能, 其中以非极性正辛烷为溶剂的溶液聚合体系效果最优. 结合 GPC、DLS、XRD 等分析可知, 在直链淀粉衍生物的诱导下, MMA 单体可能沿着衍生物的手性螺旋空腔进行有序排列, 通过对其聚集行为产生的积极影响, 可实现对 PMMA 分子结构和热性能的有效调控, 为探索甲基丙烯酸酯类单体的可控聚合方法提供了新思路. 此外, 本文利用螺旋聚合物调控 MMA 自由基聚合行为的方法也适用于其他乙烯基酯类单体的自由基聚合, 具有较好的普适性.

### REFERENCES

- 1 Ali, U.; Karim, K. J. B. A.; Buang, N. A. A review of the properties and applications of poly(methyl methacrylate) (PMMA). *Polym. Rev.*, **2015**, 55(4), 678–705.
- 2 Dalle-Ferrier, C.; Kisluk, A.; Hong, L.; Carini, G. Jr, Carini, G.; D'Angelo, G.; Alba-Simionesco, C.; Novikov, V. N.; Sokolov, A. P. Why many polymers are so fragile: a new perspective. *J. Chem. Phys.*, **2016**, 145(15), 154901.
- 3 Huang, Y. C.; Liu, W. S.; Tsao, C. S.; Wang, L. Mechanistic insights into the effect of polymer regioregularity on the thermal stability of polymer solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(43), 40310–40319.
- 4 Torres, J. M.; Wang, C. Q.; Coughlin, E. B.; Bishop, J. P.; Register, R. A.; Riggleman, R. A.; Stafford, C. M.; Vogt, B. D. Influence of chain stiffness on thermal and mechanical properties of polymer thin films. *Macromolecules*, **2011**, 44(22), 9040–9045.
- 5 Yasmeen, U.; Haq, F.; Kiran, M.; Farid, A.; Ullah, N.; Aziz, T.; Haroon, M.; Mehmood, S.; Muzammal, M.; Ghazanfar, S.; Alhomrani, M.; Alamri, A. S.; Asdaq, S. M. B.; Alghamdi, S. A.; Ullah, I. Synthesis of starch-grafted polymethyl methacrylate via free radical polymerization reaction and its application for the uptake of methylene blue. *Molecules*, **2022**, 27(18), 5844.
- 6 Choi, Y. K.; Kim, H. J.; Cho, Y. M.; Ahn, D. J. Enhanced thermal stability of polyaniline with polymerizable dopants. *Macromolecules*, **2017**, 50(8), 3164–3170.
- 7 Yildirim, C.; Raty, J. Y.; Micoulaut, M. Revealing the role of molecular rigidity on the fragility evolution of glass-forming liquids. *Nat. Commun.*, **2016**, 7, 11086.
- 8 Satoh, K.; Kamigaito, M. Stereospecific living radical polymerization: dual control of chain length and tacticity for precision polymer synthesis. *Chem. Rev.*, **2009**, 109(11), 5120–5156.
- 9 Teator, A. J.; Varner, T. P.; Knutson, P. C.; Sorensen, C. C.; Leibfarth, F. A. 100<sup>th</sup> Anniversary of macromolecular science viewpoint: the past, present, and future of stereocontrolled vinyl polymerization. *ACS Macro Lett.*, **2020**, 9(11), 1638–1654.

- 10 John, R. P.; Anisha, G. S.; Nampoothiri, K. M.; Pandey, A. Micro and macroalgal biomass: a renewable source for bioethanol. *Bioresour. Technol.*, **2011**, 102(1), 186–193.
- 11 Liu, F. F.; Liu, X.; Chen, F.; Fu, Q. Mussel-inspired chemistry: a promising strategy for natural polysaccharides in biomedical applications. *Prog. Polym. Sci.*, **2021**, 123, 101472.
- 12 Yamamoto, C.; Yashima, E.; Okamoto, Y. Structural analysis of amylose tris(3,5-dimethylphenylcarbamate) by NMR relevant to its chiral recognition mechanism in HPLC. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124(42), 12583–12589.
- 13 Shen, J.; Okamoto, Y. Efficient separation of enantiomers using stereoregular chiral polymers. *Chem. Rev.*, **2016**, 116(3), 1094–1138.
- 14 Wang, F.; Wang, W. Q.; Wang, Y. Q.; Zheng, W.; Zheng, T.; Zhang, L. L.; Okamoto, Y.; Shen, J. Synthesis of amylose and cellulose derivatives bearing bulky pendants for high-efficient chiral fluorescent sensing. *Carbohydr. Polym.*, **2023**, 311, 120769.
- 15 Bi, W. Y.; Wang, F.; Han, J. H.; Liu, B.; Shen, J.; Zhang, L. L.; Okamoto, Y. Influence of the substituents on phenyl groups on enantioseparation property of amylose phenylcarbamates. *Carbohydr. Polym.*, **2020**, 241, 116372.
- 16 邓恩停, 毕婉莹, 刘博, 张丽丽, 沈军. 基于分子模拟对多糖类衍生物手性识别机理的探索. *高分子学报*, **2020**, 51(2), 214–220.
- 17 Dai, X.; Bi, W. Y.; Sun, M. C.; Wang, F.; Shen, J.; Okamoto, Y. Chiral recognition ability of amylose derivatives bearing regioselectively different carbamate pendants at 2,3- and 6-positions. *Carbohydr. Polym.*, **2019**, 218, 30–36.
- 18 Wang, Z. Q.; Debuigne, A. Radical polymerization of methylene heterocyclic compounds: functional polymer synthesis and applications. *Polym. Rev.*, **2023**, 63(4), 805–851.
- 19 马琳, 秦亚伟, 董金勇. 极少量 1, 5-己二烯改善聚丙烯树脂热稳定性研究. *高分子学报*, **2014**, (12), 1593–1599.
- 20 Shen, J. L.; Yildirim, E.; Li, S. S.; Caydamli, Y.; Pasquinelli, M. A.; Tonelli, A. E. Role of local polymer conformations on the diverging glass transition temperatures and dynamic fragilities of isotactic-, syndiotactic-, and atactic-poly(methyl methacrylate)s. *Macromolecules*, **2019**, 52(10), 3897–3908.
- 21 相恒学, 王世超, 闻晓霜, 周哲, 朱美芳. 结晶/无定形 PMMA-*b*-PHBV-*b*-PMMA 三嵌段共聚物的合成及热稳定性表征. *高分子学报*, **2014**, (1), 40–48.
- 22 Saxena, P.; Shukla, P. A comparative analysis of the basic properties and applications of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and poly(methyl methacrylate) (PMMA). *Polym. Bull.*, **2022**, 79(8), 5635–5665.
- 23 Kashiwagi, T.; Inaba, A.; Brown, J. E.; Hatada, K.; Kitayama, T.; Masuda, E. Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates). *Macromolecules*, **1986**, 19(8), 2160–2168.
- 24 郑萃, 刘芷君, 梁德海. 光散射技术在高分子表征研究中的应用. *高分子学报*, **2022**, 53(1), 90–106.
- 25 Zhu, M.; Yang, J. X.; Li, L. Y.; Duan, X. Z.; Li, L. W. Chain conformation of hyperbranched polymers with uniform branching subchains in dilute solution near the  $\theta$  point. *Macromolecules*, **2020**, 53(18), 7980–7987.
- 26 Matsuura, K.; Kuboyama, K.; Ougizawa, T. Effect of tacticity of poly(methyl methacrylate) on interfacial region with silica in polymer nanocomposite. *Polym. Eng. Sci.*, **2021**, 61(1), 77–84.
- 27 Ahmad, S.; Ahmad, S.; Agnihotry, S. A. Synthesis and characterization of *in situ* prepared poly(methyl methacrylate) nanocomposites. *Bull. Mater. Sci.*, **2007**, 30(1), 31–35.

## Research Article

## Effect of Amylose Derivatives on Thermal Properties of Polymethyl Methacrylate

Wei Zhao<sup>1</sup>, Xiao Dai<sup>1</sup>, Li-li Zhang<sup>1\*</sup>, Jun Shen<sup>1,2\*</sup>

<sup>(1)</sup>College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001)

<sup>(2)</sup>School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

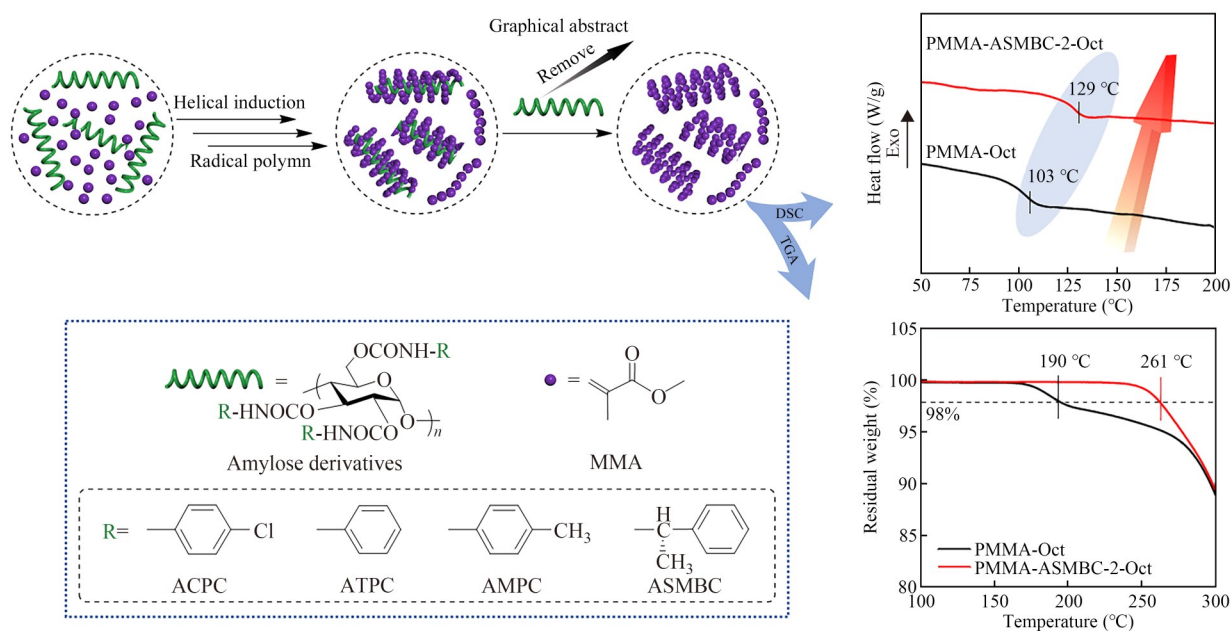
**Abstract** To investigate the effective procedure for controlled polymer structure and thermal properties through

\* Corresponding authors: Li-li Zhang, E-mail: zhanglili1984@hrbeu.edu.cn

Jun Shen, E-mail: shenjun@hrbeu.edu.cn



radical polymerization, amylose derivatives were used as chiral additives to induce the radical polymerization of methyl methacrylate (MMA). The effect of amylose derivatives on the structure and thermal properties of polymethylmethacrylate (PMMA) was subsequently explored. Four kinds of amylose derivatives were synthesized through carbamoylation, including amylose tri(4-chlorophenyl carbamate) (ACPC), amylose tri(phenylcarbamate) (ATPC), amylose tri(4-methylphenylcarbamate) (AMPC) and amylose tri(*S*-(-)- $\alpha$ -methylbenzyl carbamate) (ASMBC). The structures and degree of substitution of the amylose derivatives were characterized by magnetic resonance spectroscopy ( $^1\text{H-NMR}$ ) and circular dichroism (CD) spectra, demonstrating complete substitution and regular chiral helical structure of the obtained derivatives. The thermal stability of PMMA was assessed using differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA), revealing a significant enhancement in the thermal stability of PMMA induced by amylose derivatives. Furthermore, the substituents properties of the derivatives and the polarity of the polymerization solvent significantly influenced the radical polymerization behavior of MMA. Both bulk polymerization and solution polymerization were effective in improving the thermal properties of PMMA, with the solution polymerization system utilizing non-polar octane as the solvent achieving the most significant improvement. Among the amylose derivatives, the para-methyl-substituted amylose derivatives (AMPC) demonstrated the most effective induction effect, which could increase the glass transition temperature ( $T_g$ ) and the onset decomposition temperature ( $T_0$ ) of PMMA by 26 and 71  $^{\circ}\text{C}$ , respectively. The induction mechanism of amylose derivatives was investigated using gel permeation chromatography (GPC), dynamic laser light scattering (DLS) and X-ray diffraction (XRD). The results indicated that MMA monomers could be arranged in order along the chiral helical cavity of the derivatives. This ordered arrangement can not only improve the structure order of polymer molecular chains, but also have a positive effect on its aggregation behavior, thereby achieving effective control of the thermal properties of PMMA. It suggests that the radical polymerization behavior and thermal properties of MMA can be effectively regulated by selecting appropriate helical polymers, offering a novel idea for exploring the controlled radical polymerization method of methacrylate monomers.



**Keywords** Amylose derivatives, Polymethyl methacrylate, Thermal stability, Free radical polymerization